

DERWENT-ACC-NO: 1996-283333

DERWENT-WEEK: 199629

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Piezoelectric complex material with reduced acoustic impedance - comprises porous spherical ceramics with pores filled in with resin

PATENT-ASSIGNEE: KANEBO LTD[KANE]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0289304 (October 27, 1994)

PATENT-FAMILY:		LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
PUB-NO	PUB-DATE	N/A	007	C04B 041/83
JP 08119771 A	May 14, 1996			

APPLICATION-DATA:		APPL-NO	APPL-DATE
PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	1994JP-0289304	October 27, 1994
JP 08119771A	N/A		

INT-CL (IPC): C04B035/495, C04B038/00, C04B041/83, H01L041/193

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08119771A

BASIC-ABSTRACT:

The piezoelectric complex material comprises a porous piezoelectric ceramics having spherical and continuous pores with 0.05-5 mm dia. and 50-85 % porosity. The continuous pore portion is replaced by a resin.

USE - For a medical diagnosis device, marine school-of-fish detector, and sonar, and facilitates polarising.

ADVANTAGE - Reduces acoustic impedance to the level of the living being, and water.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PIEZOELECTRIC COMPLEX MATERIAL REDUCE ACOUSTIC IMPEDANCE
COMPRISE
POROUS SPHERE CERAMIC PORE FILLED RESIN

DERWENT-CLASS: L03 U11 V06

CPI-CODES: L03-D01B; L03-D04D;

EPI-CODES: U11-A02; V06-L01A;

SECONDARY-ACC-NO:
CPI Secondary Accession Numbers: C1996-090159
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-238245

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-119771
(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C04B 41/83
C04B 35/495
C04B 38/00
H01L 41/193

(21)Application number : 06-289304
(22)Date of filing : 27.10.1994

(71)Applicant : KANEBO LTD
(72)Inventor : INA KATSUYOSHI
OMURA SEIJI

(54) PIEZOELECTRIC COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a piezoelectric composite material having a sound impedance reduced to a level equivalent to a sound impedance of an organism or water and capable of readily carrying out polarization treatment.

CONSTITUTION: This piezoelectric composite material comprises porous piezoelectric ceramics, having 0.05-5mm pore diameter and 50-85% porosity and having globular open pores, whose open pore part is replaced with a resin. The composite material is obtained by preparing porous piezoelectric ceramics having 0.05-5mm pore diameter and 50-85% porosity and globular open pores and permeating the open pore part with a liquid resin and curing the liquid resin in this state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Porosity piezoelectric ceramics which has the spherical free passage pore whose porosity a pore diameter is 0.05-5mm, and is 50 - 85%, and piezoelectric complex materials of the configuration by which the free passage pore section was replaced by the resin.

[Claim 2] The manufacture method of the piezoelectric complex materials characterized by preparing the porosity piezoelectric ceramics which has the spherical free passage pore whose porosity a pore diameter is 0.05-5mm, and is 50 - 85%, making a liquefied resin permeate the free passage pore section, and stiffening a liquefied resin in the state as it is.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the piezoelectric complex materials used for medical-application diagnostic equipment, a fish detector or sonar, etc., and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, various piezoelectric ceramics material including titanate-lead zirconate system ceramics is used as piezoelectric ceramics element material, such as a living body, medical-application diagnostic equipment for water, and a fish detector or sonar. however, such material -- an acoustic impedance -- about $30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2\text{S}$ it is -- since remarkable] it is high compared with the acoustic impedance (about $1.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2\text{S}$) of a living body or water, the transmitted acoustic wave reflects underwater by the element interface, and there is a problem of causing trouble to transmission and reception. Therefore, by composite-izing piezoelectric ceramics and a resin, an acoustic impedance is reduced and taking adjustment with a living body or water is performed.

[0003] As a method of composite-izing piezoelectric ceramics and a resin, a piezoelectric ceramic particle and a liquefied resin are kneaded and hardening ****'s is common in a resin after that. However, in this composite material, it is hard to say that it is completely in contact with the piezoelectric ceramics particle comrade, therefore polarization processing is easy to become inadequate, and piezoelectric ability cannot fully be pulled out in many cases.

[0004] Although the piezoelectric complex materials which made the resin permeate the pore section of porosity piezoelectric ceramics are also reported, the porosity of the porosity piezoelectric material reported by present is at most about 40%, since it contains the closed pore much further, a resin does not replace the pore section completely but composite-izing is inadequate porosity]. On the other hand, the porosity piezoelectric material of high porosity manufactured using the firing urethane foam is also proposed. However, the mechanical strength falls greatly with the increase in porosity.

[0005] Therefore, since many closed pores were included, even if a resin does not permeate the pore section and it is the porosity piezo electric crystal of high porosity, since the frame intensity is low, a resin's and composite-izing are difficult, when composite-izing using conventional porosity piezoelectric ceramics. That is, the present condition is that what goes satisfactorily as a composite material of piezoelectric ceramics and a resin is not yet developed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention person used to complete this invention in view of the above-mentioned problem as a result of continuing research wholeheartedly, and is made into the purpose is to offer the piezoelectric complex materials using the porosity piezoelectric ceramics which has the acoustic impedance of a living body or water, and the acoustic impedance of equivalent level, and polarization processing is easy and has still more sufficient mechanical strength, and its manufacture method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] For 0.05-5mm and porosity, a pore diameter is [the material of the above-mentioned purpose] the porosity piezoelectric ceramics in which it has the spherical free passage pore which is 50 - 85%, and the piezoelectric complex materials of the configuration by which the free passage pore section was replaced by the resin. It is attained, and a pore diameter prepares the porosity piezoelectric ceramics which has 0.05-5mm and the spherical free passage pore whose porosity is 50 - 85%, and makes a liquefied resin permeate the free passage pore section, and the manufacture method of an above-mentioned material is attained by the manufacture method of the piezoelectric complex materials characterized by stiffening a liquefied resin in the state as it is.

[0008] Since it is composite-ized with the resin where piezoelectric material is connected completely, that it is important in this invention has polarization which has not been carried out to satisfaction in the conventional composite material in the material which can be carried out easily, and its manufacture method having been offered. Furthermore, since piezoelectric ceramics was the porosity which has spherical pore, the mechanical strength was high, and since it had free passage pore, the resin has replaced the pore section completely.

[0009] In this invention, a closed pore writes below the independent pore which are not an open pore and a free passage about free passage pore. In addition, distinction of an open pore and a closed pore can be measured by the weight augend (equivalent to the volume of the open-pore section) of a water state.

[0010] The pore configuration of the porosity piezoelectric ceramics which accomplishes the skeleton section of this invention is

spherical. High porosity has been attained by considering as spherical pore. When not considering as spherical pore, a mechanical strength has the danger that will become low, consequently the element itself will damage even small impulse force.

[0011] In this invention, a pore diameter is 0.05-5mm. By considering as spherical pore, porosity can be made high. 0. The manufacture is difficult for the pore diameter of less than 0.5mm on a process. The mechanical strength of the element which will be obtained on the other hand if a pore diameter exceeds 5mm falls, and is not borne at practical use.

[0012] The porosity of the material of this invention is 50 - 85%. Less than 50% of porosity is [reduction of an acoustic impedance] insufficient. On the other hand, if porosity exceeds 85%, a mechanical strength will fall and practical use will not be borne.

[0013] The porosity electrostrictive ceramics which forms the skeleton section of the material of this invention has free passage pore. By considering as free passage pore, a resin can replace the pore section and-izing of it can be carried out [****] completely. 95% or more, if it puts in another way, as for free passage mind efficiency (rate of an open pore), it is desirable that the rate of a closed pore is less than 5%.

[0014] These pore diameters and porosity are suitably determined that each physical-properties value of the piezoelectric complex materials of this invention which is a final product will turn into a desired value in view of the viscosity, a dielectric constant, an elastic modulus, rigidity, acoustic velocity, other piezoelectric ability, etc. of the resin compounded.

[0015] As a material of the piezoelectric ceramics of this invention, a lead titanate, lead zirconate, titanate-acid lead zirconate, magnesium niobate-acid lead, a barium titanate, niobate-acid cobalt, a lithium niobate, a lithium tantalate, etc. are mentioned. Curie temperature is [among these] high and especially piezoelectric high titanate-acid lead zirconate is desirable.

[0016] The open-pore section of the porosity piezoelectric ceramics of this invention takes the gestalt buried with the resin. A portion is almost buried with a resin and, as for a foam (portion into which it is not buried by the resin but air remains), it is desirable whether it can do and that it eliminates [of an open pore].

[0017] The resin in which ferroelectricities, such as a resin in which ferroelectricities, such as silicone, epoxy, paraffin, polyethylene, polypropylene, an acrylic, styrene, a melamine, and a phenol, are not shown or PVDF, a VDF-TrFE copolymer, a VDF-TeFe copolymer, and a DVCN-VAc copolymer, are shown as a resin is mentioned. Resins, such as epoxy which can control the start of a polymerization easily by addition of a catalyst etc., silicone, and an acrylic, are [among these] desirable.

[0018] The physical properties of the piezoelectric complex materials of this invention are uniquely determined by the quality of the material of the porosity piezoelectric ceramics which accomplishes a skeleton, porosity, and the composite-ized quality of the material of a resin. Therefore, a desired property can be freely set up according to the design manual of the piezoelectric complex materials reported conventionally.

[0019] Hereafter, the manufacture method of the material of this invention is described. First, porosity piezoelectric ceramics is produced. Although porosity piezoelectric ceramics is producible by the manufacture method of the well-known ceramic porosity object reported conventionally, it is desirable to manufacture by mixing the aqueous slurry of the piezoelectric ceramics fine particles containing a hardened type resin with the foaming polystyrol sphere which is pore formation material, as shown, for example in a Japanese-Patent-Application-No. No. 54223 [six to] official report, making the account mixture of back to front harden, and subsequently calcinating.

[0020] It is desirable to specifically prepare the aqueous slurry which consists of piezoelectric ceramics fine particles, a hardened type resin, and water at least, to make a hardened type resin harden after mixing the foaming polystyrol sphere and foaming curing agent which have the pore diameter of this slurry and a request, and to produce a porosity piezoelectric ceramics object through dryness, degreasing, and a baking process subsequently.

[0021] You may use what thing, if it is the fine particles of the aforementioned piezoelectric ceramics material usually used as piezoelectric ceramics fine particles. As for the particle size of piezoelectric ceramics fine particles, it is desirable to use the thing of the size which is easy to slur by mixture with water. Specifically, fine particles with the 0.1-10-micrometer main particle diameter are desirable. Since the amount of water required for a slurry increases in less than 0.1 micrometers and the viscosity becomes high too much, there is a problem on work and it is not desirable to cause trouble on the occasion of the use etc. On the other hand, since fine particles precipitate in a slurry, and it cannot distribute uniformly or problems, such as being inferior to a degree of sintering, arise when 10 micrometers is exceeded, it is not desirable.

[0022] It is desirable to use the foaming polystyrol sphere as pore formation material. Since the foaming polystyrol sphere consists of a small amount of organic substance as compared with the volume, it has the advantage that degreasing can perform smoothly compared with other organic substance. the bead with which the foaming styrol sphere made foaming gas, such as butane, contain in a polystyrene sphere -- for example, warming among [of 100-140 degrees C] a steam -- although manufactured by processing with a vessel for 3 minutes to 20 hours, the expansion ratio in that case is 5 or more times preferably. When there are too few expansion ratios, degreasing becomes difficult and voidage cannot be made high. In this invention, the foaming polystyrol sphere is only described as a styrene foam sphere below.

[0023] Since a styrene foam sphere is used as pore formation material, it does not remain for the element which is a final product, but is altogether removed in a manufacturing process. Although the method using the solvent which dissolves a styrene foam sphere, the method of incinerating a styrene foam sphere with heat treatment, etc. are mentioned as the removal method, in order to manufacture the porosity piezoelectric ceramics element of this invention, it is desirable to coat a styrene foam sphere front face with the paraffin series solvent which carries out the little dissolution of the styrene foam sphere at 30-60 degrees C beforehand, to process at 30-60 degrees C, to carry out the little dissolution of this styrene foam sphere, and to carry out incineration removal completely at the degreasing process

[0024] the bead with which the styrene foam sphere made foaming gas, such as butane, contain in a polystyrene sphere as mentioned above -- for example, warming among [of 100-140 degrees C] a steam -- it manufactures by processing with a vessel for 3 minutes to 20 hours As for this foaming processing, it is desirable to carry out until foaming gas is removed completely. When foaming gas remains, a styrol sphere expands further in the stage of heat-treatment, such as drying the postforming object, and it is apprehensive about damaging a Plastic-solid skeleton. Although it was made to foam by 100-140-degree C heat-treatment, after once foaming in polystyrene greatly with progress of the processing time and specifically removing foaming gas completely, foaming of polystyrene stops and is contracted gradually after that. Therefore, it is desirable to end foaming processing, after checking to have resulted in the contraction stage, and to use the styrol sphere.

[0025] Although it is subsequently mixed with a slurry, and a styrene foam sphere is united and being hardened within 30-60-degree-C mold, stress works in a styrene foam sphere then. If a Plastic solid is taken out from a mold where this stress is applied, the skeleton of a Plastic solid will be damaged. Then, in order to ease the stress, it is desirable to make the front face of a styrene foam sphere coat with the solvent of paraffin series beforehand so that a styrene foam sphere may dissolve in the state of hardening within a 30-60-degree C mold, as mentioned above. coating the solvent of paraffin series -- a styrene foam sphere -- 30-60 degrees C -- the dissolution is comparatively started at low temperature

[0026] The particle size of a styrene foam sphere is controllable by the content and foaming conditions of the size of a polystyrene sphere, and foaming gas suitably to a desired particle size. as mentioned above, after [moreover,] foaming gas was removed completely -- continuing -- 100-140 degrees C -- warming -- if it processes, a styrol sphere can use contracting gradually and can also obtain a desired particle size In addition, since the pore diameter of a final product is determined, in order to obtain a desired pore diameter, as for the particle size of a styrene foam sphere, it is desirable to carry out a classification etc. and to arrange particle size beforehand. Moreover, in order that an element may carry out burning shrinkage with baking, it is desirable to choose this particle size suitably in consideration of a burning shrinkage beforehand.

[0027] An aquosity slurry can consist of the water which is piezoelectric ceramics material fine particles, an aforementioned hardened type resin, and an aforementioned dispersion-medium object at least, and can make the foam suppressor for reducing rate-of-drying regulators, such as a viscous regulator for making suitable the deflocculant for distributing piezoelectric ceramics fine particles stably efficiently if needed, and the workability of a slurry, ethylene glycol, and a polyethylene glycol, and cellularity, a defoaming agent, pH regulator, etc. contain. Adjustment of the slurry of piezoelectric ceramics fine particles is produced by using distributed equipments, such as a ball mill and attritor, according to a conventional method.

[0028] A hardened type resin is in the slurry containing piezoelectric ceramics fine particles, and raises skeleton intensity by the hardening operation with addition of a curing agent. As a hardened type resin, the crosslinking reaction type resin which forms three-dimensions-like mesh combination by the reaction is desirable. Specifically, there are a meltable type or distributed type resins, such as vinyl system resins, such as an acrylic and vinyl acetate, and epoxy, a phenol, a urea, a melamine, urethane, etc. The water-soluble epoxy resin in which crosslinking reaction occurs among these in the alkaline field in which a deflocculant acts effectively is desirable.

[0029] hardened type resins content -- the piezoelectric ceramics fine-particles 100 weight section -- receiving -- 1 - 20 weight section -- it is 3 - 10 weight section preferably When there is too little resins content, the intensity of the Plastic solid after hardening becomes small, on the other hand, when there are too many the contents, degreasing of this pitch becomes difficult and, in any case, the intensity of a final product becomes small as a result.

[0030] After the mixture with the aquosity slurry of piezoelectric ceramics fine particles and a styrene foam sphere only agitates a styrene foam sphere and a slurry within a container and is mixed, or it pours it in into a mold, it is beforehand filled up with a styrene foam sphere in a container, and it has various methods, such as slushing a slurry in the opening.

[0031] Subsequently the Plastic solid which raised skeleton intensity by the hardening reaction and was dried enough degreases and calcinates. Degreasing and baking are carried out by the conventional method. By carrying out a temperature up to 500-600 degrees C by the comparatively quiet programming rate, a degreasing process removes the organic substance, such as a binder and a styrene foam sphere. Under the present circumstances, a fresh air can be passed in a furnace and this can also be promoted. In baking, when using the piezoelectric ceramics accompanied by evaporation at a leaden elevated temperature, it is desirable to bury in the fine particles which are among the container sealed in order to compensate this, or generate the quality of an emission, and to calcinate at predetermined temperature (usually 1200-1350 degrees C). Thus, a porosity piezoelectric ceramics object is producible.

[0032] Subsequently, a liquefied resin is made to permeate the pore section of the aforementioned porosity piezoelectric ceramics, and a resin replaces the pore section. The viscosity of a liquefied resin has the lower desirable one. Specifically, it is desirable that it is the viscosity of 2000cps or less at a Brookfield viscometer and rotational-speed 6rpm. If it is not a liquefied resin, or if viscosity is too high, a resin will not permeate pore, especially pore details.

[0033] The resin which is heated as a liquefied resin in this invention beyond the melting point of a resin, and is in a melting state, the resin in the monomer state of low molecular weight, the resin which is in the dissolution or the state where it was emulsion-ized, in a solvent are mentioned. These liquefied resins are stiffened by subsequent disposal. And the piezo-electric complex of this invention is producible.

[0034] For example, if it is a resin in a melting state, it will harden by lowering temperature. Specifically, paraffin, polyethylene, polypropylene, etc. are mentioned. Moreover, if it is a resin in a monomer state, it will promote polymerization reaction by polymerization-catalyst addition, UV irradiation, etc. and macromolecule-ize, and will be made to harden. Specifically, epoxy, silicone, an acrylic, etc. mention and it is *****. Moreover, it can harden by removing a solvent in a solvent, if it is the

dissolution or the emulsion-ized resin. In order to make it composite-ize firmly with a porosity ceramic object among these, a start is controlled [epoxy, silicone, an acrylic, etc.] for a polymerization by addition of a catalyst etc., and the method of stiffening is desirable.

[0035] It is desirable that adjust a pressure, or adjust temperature and a resin makes the pore section permeate effectively on the occasion of the resin substitution to the pore section. Subsequently the produced piezoelectric complex materials process a desired configuration, install an electrode, and can use it as an element of piezoelectric material by performing polarization processing.

[0036] An example is given below and this invention is explained concretely.

[Example]

an example 1 -- porosity piezoelectric ceramics is produced first In this example, titanic-acid lead zirconate (Following PZT and notation) was used as the quality of the material. It foamed in the styrene foam raw material (an ESUREN bead, Sekisui Plastics Co., Ltd. make) of various lot numbers for 10 minutes at 105 degrees C. Subsequently, the styrene foam sphere (10 times as many expansion ratio as this) was coated with the liquid paraffin (Wako reagent) on the front face. Subsequently, after carrying out oscillating restoration, with the male type which has an inlet in the center, it compressed into 40x100x100mm size, and the styrene foam Plastic solid was prepared for the scalpel type container made from polypropylene of 50x100x100mm size.

[0037] Subsequently, the slurry of the piezoelectric ceramics fine particles of the composition shown below was produced using the ball mill.

[Slurry composition]

PZT (titanic-acid lead zirconate) powder The 100 weight sections (PE-650 Fuji Titanium Industry Co., Ltd. make)

Crosslinking reaction type water-soluble epoxy resin 8 weight sections (made in EX-321 Nagase Chemicals)

Water 18 weight partial powder (polycarboxylic-acid ammonium salt) 1 weight section curing agent (triethylenetetramine) 1

weight section From after to mixture [0038] In addition, after the curing agent carried out ball mill mixture, where a slurry is cooled at 5 degrees C or less, it was mixed. It poured in more quickly than the up inlet of the styrene foam Plastic solid which prepared the created slurry beforehand. Then, it was made to harden at 50 degrees C for 3 hours, and the Plastic solid was taken out from the mold, and it was left at 90% of temperature humidity of 70 degrees C, and was left with 80% of temperature humidity of 110 degrees C at 90% of temperature humidity of 90 degrees C for 20 hours for 10 hours for 10 hours, and the Plastic solid was obtained. It checked that it was dry enough, and the obtained Plastic solid had also contracted styrene foam enough, and had not damaged the skeleton. Subsequently, it calcinated at 1230 degrees C for 2 hours, and the porosity piezoelectric ceramics baking object was acquired. The programming rate at the time of baking set even 400 degrees C accompanied by degreasing to 1 degree C/min, and set after that to 3 degrees C/min.

[0039] Thus, the diameter and the amount of mixtures of styrene foam were changed, and the porosity piezoelectric ceramics object which has various kinds of porosity and a pore diameter as shown in Table 1 was produced. In addition, it measured by the method of showing the porosity, the pore diameter, the rate of an open pore, and flexural strength of the obtained porosity piezoelectric ceramics element below. Moreover, for comparison, a prototype was built also about the porosity object by which the conventional proposal is made using the same powder, and those performances were also measured.

[0040] [Porosity] The porosity of a sintered compact was computed based on the following formula.

Porosity = $(1 - \rho / \rho_t) \times 100 (\%)$

ρ : Bulk density of a sintered compact (kg/m³)

ρ_t : Theoretical density of the used ceramics (kg/m³)

[Pore diameter] It observed with the optical microscope.

[The rate of an open pore]

Rate of open pore = (open-pore volume / pore volume)

[Flexural strength] The test piece was cut down in the 6x8x50mm size, and tripartite flexural strength was measured on crosshead speed 0.5 mm/min and span 40mm conditions.

[0041] Subsequently, it mixed, where the crosslinking reaction type water-soluble epoxy resin (made in EX-321 Nagase Chemicals) 100 weight section and the triethylenetetramine 15 weight section are cooled at 5 degrees C or less, and the non-hardened liquefied resin was prepared. The viscosity of a resin was 400cps in rotational-speed 6rpm at that time. The prepared liquefied resin drove out the air of the pore section effectively, mixing and exhausting within the porosity piezoelectric ceramics object produced previously and an exhaust air bell, and replaced the pore section by the resin. After finishing exhaust air, it was left at the room temperature for 24 hours, and the resin was stiffened completely, and the piezoelectric complex materials of this invention were obtained. It measured by the method of showing the acoustic impedance of the obtained piezoelectric complex materials below.

[0042] [Acoustic impedance] The silver electrode was applied to the field which cuts down a test piece in a 6x6x15mm size, and counters it. Polarization processing was performed for this by one to 2 kv/mm in the 120-degree C silicone oil for 1 hour, and the porosity piezoelectric ceramics element was produced. Resonance frequency was measured using this element and the acoustic impedance was computed based on the following formulas.

Acoustic-impedance = $2 \times l \times f_r \times \rho$: The length of the propagation direction of vibration (m)

f_r : resonance frequency (Hz)

ρ : Bulk density of a sintered compact (kg/m³)

[0043] The above result is shown in Table 1.

[Table 1]

No	気孔率 (%)	気孔径 (%)	開気孔率 (%)	曲げ強度 (kgf/cm ²)	音響インピーダンス ($\times 10^6$ kg/m ² s)
1 ※	50	0.02	97	60	12
2	55	0.05	98	46	4.2
3	75	1	100	28	2.0
4	79	5	100	23	2.0
5 ※	80	7	100	5	1.9
6 ※	30	0.08	60	62	18
7	50	0.09	95	43	5.0
8	75	0.10	99	33	2.2
9	85	0.10	99	21	1.9
10※	90	0.11	99	4	1.6
11※	77	0.3	100	2	2.2
12※	76	0.3	100	3	2.1

* The mark is an example of example of comparison 11*:comparison. Porosity piezoelectric ceramic which used and produced the urethane foam SU element 12*: Example of comparison ** which finished setting up cylindrical piezoelectric ceramics in three dimensions, and produced it From the result of the **** piezoelectric ceramics element table 1, the proper range of 0.05-5mm porosity of the proper range of a pore diameter is 50 - 85%. Moreover, it was important that it was free passage spherical pore.

[0044] A volume ratio 70:30 comes out comparatively, mix simply, it was made to harden using the same resin as the example example 1 of comparison, and PZT fine particles, and the complex of PZT and an epoxy resin was produced. The produced complex was cut down in 6x6x15mm size like the example 1, the electrode was installed, and polarization processing was tried. However, probably because PZT powder did not touch, it became clear that is inadequate and it is not desirable as elements, such as sonar. [of polarization]

[0045] As shown in example 2 table 2, piezoelectric complex materials were produced on the same conditions as No4 of the **** example 1 for resins which has various kinds of viscosity, and the composite-ized state of a porosity piezoelectric ceramics object and a resin was investigated. The viscosity of a resin and the composite-ized state with a resin were measured by the method shown below.

[0046] [Viscosity] It measured on condition that rotational-speed 6rpm using the Brookfield viscometer (Tokyo Keiki Co., Ltd. make).

[Composite-ized state]

x: A resin hardly permeates.

O : the resin has not permeated even pore details.

O : the resin has permeated completely to pore details.

[0047]

[Table 2]

No	樹脂	粘度(cps)	複合化状態
13	KE-68 信越シリコン (株) 製	10000	○
14	TSE3503 東芝シリコン (株) 製	2000	●
15	SH500S 根上工業 (株) 製	5000	○
16	NKエステル3G 新中村化学 (株) 製	100	●

No13 and No14 are the resins of a silicone system and acrylic [16 / No / No15 and] in front Naka.

[0048]

[Effect of the Invention] By this invention, an acoustic impedance is reduced to the acoustic impedance and equivalent level of a living body or water, and piezoelectric complex materials with easy polarization processing can be offered. Moreover, this material can be manufactured by the manufacture method of this invention.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08119771 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 05 . 96**

(51) Int. Cl

C04B 41/83
C04B 35/495
C04B 38/00
H01L 41/193

(21) Application number: **06289304**

(22) Date of filing: **27 . 10 . 94**

(71) Applicant: **KANEBO LTD**

(72) Inventor: **INA KATSUYOSHI**
OMURA SEIJI

(54) PIEZOELECTRIC COMPOSITE MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a piezoelectric composite material having a sound impedance reduced to a level equivalent to a sound impedance of an organism or water and capable of readily carrying out polarization treatment.

CONSTITUTION: This piezoelectric composite material comprises porous piezoelectric ceramics, having

0.05-5mm pore diameter and 50-85% porosity and having globular open pores, whose open pore part is replaced with a resin. The composite material is obtained by preparing porous piezoelectric ceramics having 0.05-5mm pore diameter and 50-85% porosity and globular open pores and permeating the open pore part with a liquid resin and curing the liquid resin in this state.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119771

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/83		D		
35/495				
38/00	3 0 3 Z			
			C 0 4 B 35/ 00	J
			H 0 1 L 41/ 18	1 0 2
			審査請求 未請求 請求項の数2	FD (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-289304

(22) 出願日 平成6年(1994)10月27日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 伊奈 克芳

大阪府吹田市藤白台1丁目2番D33-110号

(72) 発明者 大村 誠司

兵庫県神戸市須磨区月見山本町1丁目3番6号

(54) 【発明の名称】 圧電複合材料

(57) 【要約】

【構成】 気孔径が0.05～5mm、且つ、気孔率が50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックス、及び、その連通気孔部が樹脂で置換された形状の圧電複合材料、並びに、気孔径が0.05～5mm、且つ、気孔率が50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックスを準備し、その連通気孔部に液状の樹脂を浸透させ、そのままの状態 で液状樹脂を硬化させることを特徴とする圧電複合材料の製造方法。

【効果】 本発明により、音響インピーダンスが生体や水の音響インピーダンスと同等レベルまで低減され、且つ分極処理が容易な圧電複合材料が提供できる。又、この材料は、本発明の製造方法により製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気孔径が 0.05～5mm、且つ、気孔率が 50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックス、及び、その連通気孔部が樹脂で置換された形状の圧電複合材料。

【請求項 2】 気孔径が 0.05～5mm、且つ、気孔率が 50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックスを準備し、その連通気孔部に液状の樹脂を浸透させ、そのままの状態で液状樹脂を硬化させることを特徴とする圧電複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医療用診断装置や魚群探知機或いはソナー等に用いる圧電複合材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、生体や水を対象とした医療用診断装置や魚群探知機或いはソナー等の圧電性セラミックス素子材料として、チタン酸ジルコン酸鉛系セラミックスをはじめとする種々の圧電性セラミックス材料が使用されている。しかし、これらの材料は音響インピーダンスが約 $30 \times 10^4 \text{ kg/m}^2\text{S}$ であり、生体や水の音響インピーダンス（約 $1.5 \times 10^4 \text{ kg/m}^2\text{S}$ ）に比べると著しく高いため、水中を伝わる音波が素子界面で反射し、送受信に支障をきたすという問題がある。そのため、圧電性セラミックスと樹脂を複合化することにより音響インピーダンスを低減させ、生体や水との整合性をとることが行われている。

【0003】圧電性セラミックスと樹脂を複合化する方法としては、圧電性セラミック粒子と液状の樹脂を混練し、その後樹脂を硬化するのが一般的である。しかしながら、この複合材料では、圧電性セラミック粒子同士が完全に接触されているとは言い難く、そのため分極処理が不十分となり易く、圧電性能を十分に引き出せない場合が多い。

【0004】多孔質圧電性セラミックスの気孔部に樹脂を浸透させた圧電複合材料も報告されているが、現在までに報告されている多孔質圧電材料の気孔率は高々 40%程度であり、更に閉気孔を多分に含んでいるため、気孔部を樹脂が完全に置換せず、複合化が不十分である。一方、発砲ウレタンフォームを用いて製造した高気孔率の多孔質圧電材料も提案されている。しかし、気孔率の増加とともにその機械的強度は大きく低下する。

【0005】従って、従来の多孔質圧電性セラミックスを用いて複合化する場合、閉気孔を多く含んだため樹脂が気孔部を浸透せず、又、高気孔率の多孔質圧電体であってもその骨格強度が低いため樹脂との複合化は困難である。つまり、圧電性セラミックスと樹脂との複合材料として満足いくものは未だ開発されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】本発明者は上記の問題に鑑み、鋭意研究を続けた結果本発明を完成したものであって、その目的とするところは、生体や水の音響インピーダンスと同等レベルの音響インピーダンスを有し、且つ、分極処理が容易で、更に十分な機械的強度を有する多孔質圧電性セラミックスを用いた圧電複合材料及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

10 【問題点を解決するための手段】上述の目的の材料は、気孔径が 0.05～5mm、且つ、気孔率が 50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックス、及び、その連通気孔部が樹脂で置換された形状の圧電複合材料により達成され、上述の材料の製造方法は、気孔径が 0.05～5mm、且つ、気孔率が 50～85%の球状連通気孔を有する多孔質圧電性セラミックスを準備し、その連通気孔部に液状の樹脂を浸透させ、そのままの状態に液状樹脂を硬化させることを特徴とする圧電複合材料の製造方法により達成される。

20 【0008】本発明において重要なことは、圧電材料が完全に接続された状態で樹脂と複合化されているため、従来の複合材料では満足に実施できなかった分極が容易に実施できる材料及びその製造方法を提供できたことにある。更に、圧電性セラミックスが球状気孔を有する多孔質であるため、機械的強度は高く、且つ、連通気孔を有するため気孔部を完全に樹脂で置換できた。

30 【0009】以下本発明では、連通気孔を開気孔、連通でない単独の気孔を閉気孔とも表記する。尚、開気孔、閉気孔の区別は含水状態の重量増加量（開気孔部の体積に相当）で測定できる。

【0010】本発明の骨格部を成す多孔質圧電性セラミックスの気孔形状は球状である。球状気孔とすることによって高気孔率を達成できた。球状気孔としない場合、機械的強度は低くなり、その結果、小さな衝撃力でさえ素子自体が破損する危険性がある。

40 【0011】本発明において気孔径は 0.05～5mm である。球状気孔とすることにより、気孔率を高くできる。0.05mm未満の気孔径は製法上、その製造が困難である。一方、気孔径が 5mmを越えると得られる素子の機械的強度は低下し、実用に耐えない。

【0012】本発明の材料の気孔率は 50～85%である。気孔率が 50%未満では音響インピーダンスの低減が不十分である。一方、気孔率が 85%を越えると機械的強度が低下し、実用に耐えない。

【0013】本発明の材料の骨格部を形成する多孔質圧電セラミックスは、連通気孔を有する。連通気孔とすることによりその気孔部を樹脂で置換でき、完全に複合化できる。連通気効率（開気孔率）は 95%以上、換言すれば、閉気孔率が 5%未満であるのが好ましい。

50 【0014】これら気孔径及び気孔率は、複合される樹

脂の粘性、誘電率、弾性率、剛性率、音速、その他圧電性能等を鑑み、最終製品である本発明の圧電複合材料の各物性値が所望の値となるよう適宜決定する。

【0015】本発明の圧電性セラミックスの素材としては、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、マグネシウムニオブ酸鉛、チタン酸バリウム、ニオブ酸コバルト、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等が挙げられる。これらの内キュリー温度が高く、圧電性の高いチタン酸ジルコン酸鉛が特に好ましい。

【0016】本発明の多孔質圧電性セラミックスの開気孔部は樹脂によって埋められた形態をとる。開気孔のほとんど部分は樹脂によって埋められ、気泡（樹脂で埋められず空気が残存する部分）はできるかぎり排除するのが好ましい。

【0017】樹脂としては、シリコン、エポキシ、パラフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル、スチレン、メラミン、フェノール等の強誘電性を示さない樹脂、或いは、PVDF、VDF-TrFE共重合体、VDF-TeFe共重合体、DVCN-VAc共重合体等の強誘電性を示す樹脂が挙げられる。これらの内、触媒等の添加により容易に重合の開始をコントロールできるエポキシ、シリコン、アクリル等の樹脂が好ましい。

【0018】本発明の圧電複合材料の物性は、骨格を成す多孔質圧電性セラミックスの材質及び気孔率、及び、複合化する樹脂の材質によって一義的に決定される。従って所望の特性は従来報告されている圧電複合材料の設計指針に従い自由に設定できる。

【0019】以下、本発明の材料の製造方法について記述する。先ず、多孔質圧電性セラミックスを作製する。多孔質圧電性セラミックスは、従来報告されている公知のセラミックス多孔質体の製造方法で作製できるが、例えば特願平6-54223号公報に示されるように気孔形成材である発泡したポリスチロール球と、硬化型樹脂を含有する圧電性セラミックス粉体の水性スラリーを混合し、その後前記混合物を硬化せしめ、次いで焼成することによって製造するのが好ましい。

【0020】具体的には、少なくとも圧電性セラミックス粉体、硬化型樹脂、及び水からなる水性スラリーを用意し、このスラリーと所望の気孔径を有する発泡したポリスチロール球及び硬化剤を混合後、硬化型樹脂を硬化せしめ、次いで乾燥、脱脂、焼成工程を経て、多孔質圧電性セラミックス体を作製するのが好ましい。

【0021】圧電性セラミックス粉体としては、前記の通常使用されている圧電性セラミックス材料の粉体であるならば如何なるものを使用してもよい。圧電性セラミックス粉体の粒径は、水との混合によりスラリー化しやすい大きさのものをを用いるのが好ましい。具体的には、0.1~10 μ mの中心粒子径をもった粉体が好ましい。0.1 μ m未満では、スラリーに必要な水の量が多

くなり、又、その粘度が高くなりすぎるため、その使用に際し支障をきたす等、作業上の問題があり、好ましくない。一方、10 μ mを越えた場合、スラリー中に粉体が沈澱し、均一に分散できない、或いは焼結性に劣るなどの問題が生じるため、好ましくない。

【0022】気孔形成材としては、発泡したポリスチロール球を使用するのが好ましい。発泡したポリスチロール球は、その体積に比して少量の有機物で構成されているため、脱脂が他の有機物に比べスムーズに実行できるという利点がある。発泡したスチロール球は、ポリスチレン球中にブタン等の発泡ガスを含有せしめたビーズを例えば100~140 $^{\circ}$ Cの蒸気中若しくは加温器で3分~20時間処理することにより製造するが、その際の発泡倍率は、好ましくは5倍以上である。発泡倍率が少なすぎる場合、脱脂が困難となり、又、空隙率を高くできない。本発明において、発泡したポリスチロール球を以下単に、発泡スチロール球と記す。

【0023】発泡スチロール球は、気孔形成材として使用されるため、最終製品である素子には残存せず、全て製造工程中に除去される。除去方法としては、発泡スチロール球を溶解する溶剤を用いる方法や、熱処理によって発泡スチロール球を焼却する方法等が挙げられるが、本発明の多孔質圧電性セラミックス素子を製造するには、30~60 $^{\circ}$ Cで発泡スチロール球を少量溶解するパラフィン系溶剤を予め発泡スチロール球表面にコーティングし、30~60 $^{\circ}$ Cで処理し該発泡スチロール球を少量溶解し、後述する脱脂工程で完全に焼却除去するのが好ましい。

【0024】発泡スチロール球は、上記のようにポリスチレン球中にブタン等の発泡ガスを含有せしめたビーズを例えば100~140 $^{\circ}$ Cの蒸気中若しくは加温器で3分~20時間処理することにより製造する。この発泡処理は、完全に発泡ガスが除去されるまで実施するのが好ましい。発泡ガスが残存している場合、その後成形体を乾燥させる等の加熱処理の段階で更にスチロール球が膨張し、成形体骨格を傷めるのが危惧される。具体的には、100~140 $^{\circ}$ Cの加熱処理によって発泡させるが、その処理時間の経過と共にポリスチレンは一旦大きく発泡し、発泡ガスが完全に除去された後、ポリスチレンの発泡は止まり、その後徐々に収縮する。従って収縮段階に至ったのを確認した上で発泡処理を終了し、そのスチロール球を使用するのが好ましい。

【0025】発泡スチロール球は、次いでスラリーと混合され一体となり、30~60 $^{\circ}$ C型枠内で硬化するが、その時、発泡スチロール球に応力が働く。この応力が架かった状態で型枠から成形体を取り出すと成形体の骨格を傷める。そこでその応力を緩和するため、前述したように30~60 $^{\circ}$ Cの型枠内での硬化状態で発泡スチロール球が溶解するよう発泡スチロール球の表面に予めパラフィン系の溶剤をコーティングさせるのが好ましい。パ

ラフィン系の溶媒をコーティングすることにより発泡スチロール球は、30～60℃の比較的低温で溶解を開始する。

【0026】発泡スチロール球の粒径は、ポリスチレン球の大きさ、発泡ガスの含有量及び発泡条件により所望の粒径に適宜制御することができる。又、前述したように発泡ガスが完全に除去されたのちに継続して100～140℃で加温処理を施すとスチロール球は徐々に収縮するのを利用し、所望の粒径を得ることもできる。尚、発泡スチロール球の粒径は、最終製品の気孔径を決定するので、所望の気孔径を得るために、分級等して、予め粒径をそろえるのが好ましい。又、焼成に伴い、素子が焼成収縮するために、予め焼成収縮率を考慮し、この粒径を適宜選択するのが好ましい。

【0027】水性スラリーは、少なくとも前記の圧電性セラミックス材料粉体、硬化型樹脂及び分散媒体である水より成り、必要に応じて圧電性セラミックス粉体を効率よく安定に分散させるための解膠剤、スラリーの作業性を好適にするための粘性調整剤、エチレングリコールやポリエチレングリコール等の乾燥速度調整剤、気泡性を低減するための抑泡剤や消泡剤、pH調整剤等を含有せしめることができる。圧電性セラミックス粉体のスラリーの調整は常法に従い、ボールミルやアトライター等の分散装置を用いることにより作製される。

【0028】硬化型樹脂は、圧電性セラミックス粉体を含有するスラリー中にあって、硬化剤の添加と共にその硬化作用により骨格強度を高める。硬化型樹脂としては、反応により三次元状網目結合を形成する架橋反応型樹脂が好ましい。具体的にはアクリル、酢酸ビニル等のビニル系樹脂や、エポキシ、フェノール、尿素、メラミン、ウレタン等の可溶型又は分散型の樹脂等がある。これらのうち、解膠剤が有効に作用するアルカリ性領域で架橋反応が起きる水溶性のエポキシ樹脂が好ましい。

【0029】硬化型樹脂の含有量は、圧電性セラミックス粉体100重量部に対し、1～20重量部、好ましくは3～10重量部である。樹脂の含有量が少なすぎる場合、硬化後の成形体の強度が小さくなり、一方、その含有量が多すぎる場合、この樹脂分の脱脂が困難となり、結果として何れの場合も最終製品の強度が小さくなる。

【0030】圧電性セラミックス粉体の水性スラリーと発泡スチロール球との混合は、単に発泡スチロール球とスラリーを容器内で攪はんして混合した後、型枠内に注入する、或いは予め容器内に発泡スチロール球を充填し、その空隙内にスラリーを流し込む等様々な方法がある。

【0031】硬化反応により骨格強度を高め、十分乾燥させた成形体は、次いで脱脂、焼成する。脱脂及び焼成は常法により実施される。脱脂工程は比較的穏やかな昇温速度で500～600℃迄昇温する事により、バインダー、発泡スチロール球等の有機物を除去する。この

際、新鮮な空気を炉内に流し、これを促進することもできる。焼成において、鉛等の高温にて蒸発を伴う圧電性セラミックスを使用する場合、これを補うため密閉した容器中で、或いは、蒸発物質を発生する粉体中に埋め、所定の温度（通常1200～1350℃）にて焼成するのが好ましい。このようにして多孔質圧電性セラミックス体は作製できる。

【0032】次いで液状の樹脂を前記多孔質圧電性セラミックスの気孔部に浸透させ、気孔部を樹脂で置換する。液状の樹脂の粘度は低いほうが好ましい。具体的には、B型粘度計、回転速度6rpmにて2000cps以下の粘度であるのが好ましい。液状の樹脂でないか或いは粘度が高すぎると気孔、特に気孔細部に樹脂が浸透しない。

【0033】本発明において液状の樹脂としては、樹脂の融点以上に加熱され溶融状態にある樹脂、低分子量のモノマー状態にある樹脂、溶媒中に溶解またはエマルジョン化された状態にある樹脂、等が挙げられる。これら液状の樹脂は、その後の処置によって硬化させられる。そして本発明の圧電複合体が作製できる。

【0034】例えば、溶融状態にある樹脂ならば温度を下げることによって硬化する。具体的には、パラフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。又、モノマー状態にある樹脂ならば、重合触媒添加、紫外線照射等により重合反応を促進させ、高分子化し、硬化させる。具体的には、エポキシ、シリコン、アクリル等が挙げられる。又、溶媒中に溶解またはエマルジョン化された樹脂ならば溶媒を除去することにより硬化できる。これらの内、多孔質セラミックス体と強固に複合化させるためエポキシ、シリコン、アクリル等を触媒等の添加により重合を開始をコントロールし、硬化させる方法が好ましい。

【0035】気孔部への樹脂置換に際し、圧力を調整したり、あるいは温度を調整したりして効果的に樹脂が気孔部に浸透させるのが好ましい。作製した圧電複合材料は、次いで所望の形状に加工し、電極を設置し、分極処理を施すことによって圧電材料の素子として使用できる。

【0036】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【実施例】

実施例1

先ず、多孔質圧電性セラミックスを作製する。本実施例では材質としてチタン酸ジルコン酸鉛（以下PZTと表記）を用いた。各種品番の発泡スチロール原料（エスレンビーズ、積水化成工業（株）製）を105℃で10分間発泡した。次いで、発泡スチロール球（発泡倍率10倍）に流動パラフィン（和光試薬）を表面にコーティングした。次いで、50×100×100mm寸法のポリプロピレン製メス型容器に振動充填した後、中央に注

入口を有するオス型にて、 $40 \times 100 \times 100$ mm寸法に圧縮して発泡スチロール成形体を用意した。

〔スラリー組成〕

PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) 粉末
(PE-650 富士チタン工業 (株) 製)

架橋反応型水溶性エポキシ樹脂
(EX-321 長瀬化成 (株) 製)

水

分散剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩)

硬化剤 (トリエチレントラミン)

【0038】尚、硬化剤は、ボールミル混合した後スラリーを 5°C 以下に冷やした状態で混合した。作成したスラリーを予め用意した発泡スチロール成形体の上部注入口より素早く注入した。その後、 50°C で3時間硬化させ、成形体を型枠から取り出し、温度 70°C 湿度 90% で10時間、温度 90°C 湿度 90% で10時間、温度 110°C 湿度 80% で20時間放置し、成形体を得た。得られた成形体は充分乾燥しており、又、発泡スチロールも充分収縮しており骨格を傷めていないことを確認した。次いで、 1230°C で2時間焼成し多孔質圧電性セラミックス焼成体を得た。焼成時の昇温速度は、脱脂を伴う 400°C までを $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、その後を $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

【0039】このようにして発泡スチロールの直径及び混合量を変化させ、表1に示すように各種の気孔率、気孔径を有する多孔質圧電性セラミックス体を作製した。尚、得られた多孔質圧電性セラミックス素子の気孔率、気孔径、開気孔率及び曲げ強度を以下に示す方法によって測定した。又、比較のため、従来提案されている多孔質体に関しても同一粉末を使用して試作し、それらの性能も測定した。

【0040】〔気孔率〕下記の式に基づき、焼結体の気孔率を算出した。

$$\text{気孔率} = (1 - \rho / \rho_t) \times 100 (\%)$$

ρ : 焼結体のかさ密度 (kg/m^3)

ρ_t : 用いたセラミックスの理論密度 (kg/m^3)

〔気孔径〕光学顕微鏡にて観察した。

〔開気孔率〕

$$\text{開気孔率} = (\text{開気孔体積} / \text{気孔体積})$$

* 【0037】次いで、以下に示す組成の圧電性セラミックス粉体のスラリーをボールミルを用いて作製した。

100重量部

8重量部

18重量部

1重量部

1重量部・・・後から混合

※〔曲げ強度〕 $6 \times 8 \times 50$ mm寸法に試験片を切り出し、クロスヘッドスピード $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 、スパン 40 mm の条件で、三点曲げ強度を測定した。

【0041】次いで、架橋反応型水溶性エポキシ樹脂 (EX-321 長瀬化成 (株) 製) 100重量部及びトリエチレントラミン15重量部を 5°C 以下に冷却した状態で混合し、未硬化の液状樹脂を調製した。その際樹脂の粘度は、回転速度 6 rpm で 400 cps であった。調製した液状樹脂は、先に作製した多孔質圧電性セラミックス体と排気鐘内で混合し、排気しながら気孔部の空気を効果的に追い出し、気孔部を樹脂で置換した。排気を終えたのち室温にて24時間放置し、樹脂を完全に硬化させ本発明の圧電複合材料を得た。得られた圧電複合材料の音響インピーダンスを以下に示す方法によって測定した。

【0042】〔音響インピーダンス〕 $6 \times 6 \times 15$ mm寸法に試験片を切り出し、対向する面に銀電極を塗布した。これを 120°C のシリコンオイル中で $1 \sim 2 \text{ kV}/\text{mm}$ で1時間分極処理を行い、多孔質圧電性セラミックス素子を作製した。この素子を用いて共振周波数を測定し、以下の式に基づき、音響インピーダンスを算出した。

$$\text{音響インピーダンス} = 2 \times l \times f_r \times \rho$$

l : 振動の伝搬方向の長さ (m)

f_r : 共振周波数 (Hz)

ρ : 焼結体のかさ密度 (kg/m^3)

【0043】以上の結果を表1に示す。

【表1】

※

No	気孔率 (%)	気孔径 (%)	開気孔率 (%)	曲げ強度 (kgf/cm ²)	音響インピーダンス ($\times 10^6$ kg/m ² S)
1 ※	50	0.02	97	60	12
2	55	0.05	98	46	4.2
3	75	1	100	28	2.0
4	79	5	100	23	2.0
5 ※	80	7	100	5	1.9
6 ※	30	0.08	60	62	18
7	50	0.09	95	43	5.0
8	75	0.10	99	33	2.2
9	85	0.10	99	21	1.9
10 ※	90	0.11	99	4	1.6
11 ※	77	0.3	100	2	2.2
12 ※	76	0.3	100	3	2.1

※印は比較例

11※：比較例 ウレタンフォームを利用し、作製した多孔質圧電性セラミックス素子

12※：比較例 棒状の圧電性セラミックスを三次元的に組み上げて作製した多孔質圧電性セラミックス素子

表1の結果より、気孔径の適正範囲は、0.05～5mm、気孔率の適正範囲は、50～85%である。又、連通球状気孔であることが肝要であった。

【0044】比較例

実施例1と同一の樹脂及びPZT粉体を用いて、体積比70：30の割合で単純に混合し、硬化させ、PZTとエポキシ樹脂の複合体を作製した。作製した複合体を実
40 施例1と同様に6×6×15mm寸法に切り出し、電極を設置し、分極処理を試みた。しかしながら、PZT粉末が接触していないためか、分極が不十分であり、ソナー等の素子として好ましくないことが判明した。

【0045】実施例2

表2に示すように各種の粘度を有する樹脂を用いて実施例*

*1のNo4と同一条件で圧電複合材料を作製し、多孔質圧電性セラミックス体と樹脂との複合化状態を調査した。樹脂の粘度及び樹脂との複合化状態は以下に示す方法によって測定した。

【0046】〔粘度〕B型粘度計（東京計器（株）製）を用いて回転速度6rpmの条件で測定した。

〔複合化状態〕

×：樹脂はほとんど浸透しない。

○：気孔細部にまで樹脂は浸透していない。

◎：気孔細部まで樹脂は完全に浸透している。

【0047】

〔表2〕

No	樹脂	粘度(cps)	複合化状態
13	KE-68 信越シリコン (株) 製	10000	○
14	TSE3503 東芝シリコン (株) 製	2000	◎
15	SH500S 根上工業 (株) 製	5000	○
16	NKエステル3G 新中村化学 (株) 製	100	◎

表中でNo 13, No 14はシリコン系、No 15,
No 16はアクリル系の樹脂である。

【0048】

【発明の効果】本発明により、音響インピーダンスが生*

* 体や水の音響インピーダンスと同等レベルまで低減され、且つ分極処理が容易な圧電複合材料が提供できる。
又、この材料は、本発明の製造方法により製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 L 41/193

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所